# **EUROPEAN PATENT OFFICE**

## Patent Abstracts of Japan

606

PUBLICATION NUMBER

: 2001356201 : 26-12-01

PUBLICATION DATE

APPLICATION DATE

: 16-06-00 : 2000180800

APPLICATION NUMBER APPLICANT: CANON INC;

INVENTOR: SHIMURA SHOICHI;

INT CI

· G02B 1/10 B32B 27/18 C03C 17/38 C09D 5/00 C09D133/02 C09K 3/18

G02B 1/11

TITLE

 ANTIFOGGING COATING, OPTICAL PARTS USING THE SAME AND

METHOD FOR FORMING ANTIFOGGING COATING 12 親水性樹脂膜

ABSTRACT: PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antifogging coating having high anticlouding performance and also having satisfactory strength, a wear resistance and high

antireflection effect.

SOLUTION: A hydrophilic resin film 12 is formed on the surface of a substrate 11 of each of optical parts such as a filter and a mirror by dipping or another method using a solution prepared by dispersing metal oxide particles in a hydrophilic resin such as a polyacrylic acid. Since the metal oxide particles are contained, the hydrophilic resin film 12 has enhanced hardness and wear resistance, and since the refractive index of the film 12 is variable, reflection can be inhibited by adopting a multilayer film structure.

COPYRIGHT: (C)2001.JPO

## (19)日本国特許庁 (JP)

# 四公開特許公報(A)

(11)特許出順公開番号 特開2001-356201

(P2001-356201A)
(43)公開日 平成13年12月26;3 (2001.12.26)

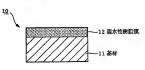
(51) Int.Cl.7	識別紅号	FΙ	テーマコート*(参考)		
G02B 1/10		B32B 27/18	Z 2K009		
B 3 2 B 27/18		C 0 3 C 17/38	4F100		
C 0 3 C 17/38		C 0 9 D 5/00	Z 4G069		
CO9D 5/00		133/02	4 H 0 2 0		
133/02		C09K 3/18	4 J 0 3 8		
	審査請求	未請求 請求項の数14 OL	(全 7 頁) 最終頁に続く		
(21) 出顧番号	特顧2000-180800(P2000-180800)	(71)出版人 000001007 キヤノン株式:	会社		
(22) 出版日	平成12年6月16日(2000.6.16)	東京都大田区	下丸子3 『目30番2号		
(an) p more		(72)発明者 志村 正一			
		東京都大田区	下丸子3 「目30番2号 キヤ 内		
		(74)代理人 100095991			
		弁理士 阪本	善朗		
			最終頁に続く		
			2012/1020		

# (54) 【発明の名称】 防量性被覆およびこれを用いた光学部品ならびに防暴性被覆形成方法

## (57)【要約】

【課題】 防墨性が高く、強度、耐摩耗性も充分で反射 防止効果も高い防墨性被覆を実現する。

【解決手段】 フィルター、ミラー等の光学部品の基材 1 1 0次語に、ポリアクリル極等の現水性樹脂に金属板 に物粒子を分散させた溶液を用いたディップ法等によっ て緩水性樹脂膜 1 2 を成膜する。金属酸化物粒子を含有 させることで、親火性樹脂膜 1 2の硬度、削摩耗化を向 上させるとともに、屈折率を変えることができるため、 複数層の腰構成にすることで反射を抑制できる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の表面に成膜された少なくとも一層 の親水性樹脂膜を有し、該親水性樹脂膜が、所定量の金 駅水性樹脂膜を有していることを特徴とする防暴性 妨理

【請求項2】 基材の表面に成膜された少なくとも二層 の親水性樹脂膜を有し、該二層の親水性樹脂膜が、互い に屈折率の異なる金鳳酸化物の粒子を含有していること を特胎とする防風性神質

【請求項3】 基村の表面に成勝された少なくとも三層の親水性樹脂勝を有し、該三層のうちの一層が全属酸化物の粒子を含まない親水性樹脂酸であり、残りの一層の親水性樹脂酸が、至いに屈折率の異なる金属的化物の粒子など、より、おきない。

# 【数1】

$$D_1 = \lambda / 2$$
$$D_2 = \lambda / 4$$

ここで、A:防暴性被覆を施す光学部品が対象とする液 長(液長設計)

【請求項5】 金属酸化物の粒子を含まない親水性樹脂 膜の膜厚がλ/2より充分に大きいことを特徴とする請 求項3記載の防曇性被覆。

【請求項6】 金属酸化物が、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、ZrO、 $Al_2O_2$ 、 $SnO_2$ のうちの少なくとも1つを をかことを特徴とする請求項1ないし5いずれか1項記載の所条件検察

【請求項7】 金属酸化物の粒子の含有量が、親木性樹脂100重量部に対して10~100重量部であることを特徴とする請求項1ないし6いずれか1項記載の防暴性被署

【請求項8】 金属酸化物の粒子の粒径が、0.01~0.1 μmの範囲であることを特徴とする請求項1ないしていずれか1項記載の防墨性被覆。

【請求項9】 親水性樹脂膜が、ポリアクリル酸類を主 成分とすることを特徴とする請求項1ないし8いずれか 1項記載の防曇性被覆。

【請求項10】 請求項1ないし9いずれか1項記載の 防曇性被覆によって表面を被覆されていることを特徴と する光学部品。

【請求項11】 基材がレンズ、フィルター、ミラーま

たはプリズムであることを特徴とする請求項10記載の 光学部品。

【請求項12】 親水性樹脂によって金属酸化物の粒子 を被覆処理する工程と、被覆処理された金属酸化物の粒子 子を含む親水性樹脂の溶液を作り、該溶液を用いて光学 結品に防盤性被覆を施す工程を有する防暴性被覆形成方 法.

【請求項13】 金属酸化物の粒子を含有する親水性樹脂の溶液に光学部品を浸すディップ法によって防量性被 整を論す工程を有する防量性被署形成方法。

【請求項14】 金属酸化物の粒子を含有する親水性樹脂の溶液を用いた電音法によって光学部品に防量性被覆を施す工程を有する防墨性被覆形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、レンズ、フィルター、ミラー、アリズム等の光学部品の基材の表面における水分による最りを防止するための防暴性被覆およびこれを用いた光学部品ならびに防暴性被覆形成方法に関するものである。

## 100021

【従来の技術】従来、レンズ、フィルター、ミラー、プ リズム等の防暴対策としては、表面に界面活性剤を塗布 することや、吸水性を有する樹脂を表面に塗布、成膜す ることで曇り防止を行なうことが知られている。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来 の技術によれば、以下のような問題点がある。

【0004】まず、界面活性剤を用いた曇り防止では、 この効果を持続できる時間は極めて短く、数時間、もし くは数日で再び界面活性剤を塗布しなければ必要な曇り 防止効果を持続することはできない。

【0005】また、水等で表面の汚れを拭いたときに、 界面活性剤の膜が取れてしまい防墨効果がなくなってし まう。

【00061巻9防止として吸水性的脚を資布、成駅し 防盤腰を形成した場合は、その効果の持続性は界面活 性利の場合と比較して結除なら向上する。しかしながら、 吸水性制脂限は素面の硬度が低く、汚れを抗いなときに 素面に拭きそそを生じるといった不具合があり、また、 樹脂膜実面での状の反射が大きくて、レンズ、フィルター、ミラー等の水学部品に適用する場合には光学設計上 注意する必要があった。

【0007】防墨性被覆の反射防止に関しては特開平1 1-77876号公報に記載されているように、基体表面にMgF。等を多孔質に成膜する等の技術が提案されているが、耐久性の点でより一層の向上が望まれてい

【0008】本発明は上記従来の技術の有する未解決の 課題に鑑みてなされたものであり、優れた防暴性を有 し、その持続性も充分であり、膜速度および耐摩耗性が 高くしかも、反射防止効果を大幅に向上できる防毒性被 覆およびこれを用いた光学部品ならびに防毒性被覆形成 方法を提供することを目的とするものである。

#### [0009]

- 【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の防昼性被覆は、基材の表面に成膜された少なくとも一層の観水性樹脂膜を有し、該親水性樹脂膜 が、所定量の金属酸化物の粒子を含有していることを特徴とする。
- 【0010】金属酸化物が、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、ZrO、 $Al_2$ O $_8$ 、 $SnO_2$ のうちの少なくとも1つを含むとよい。
- 【0011】金属酸化物の粒子の含有量が、親水性樹脂 100重量部に対して10~100重量部であるとよ
- 【0012】金属酸化物の粒子の粒径が、0.01~ 0.1 μmの範囲であるとよい。
- [0013]また、基材の表面に成膜された少なくとも 二層の観水性樹脂膜を有し、該二層の観水性樹脂膜が、 互いに屈折率の異なる金属酸化物の粒子を含有している ことを特徴とする防暑性核膜でもよい。
- [0014]また、基材の表面に収開された少なくとも 三層の親水性樹脂膜を有し、該三層のうちの一層が金属 酸化物の粒子を含まない親水性樹脂膜であり、残りの二 層の親水性樹脂膜が、互いに燃析率の異なる金属酸化物 の粒子を含有していることを特徴とする防器性披腹でも よい。
- 【0015】本発明の防癌性被覆形成方法は、親水性樹 脂によって金属酸化物の粒子を被覆処理する工程と、被 覆処理された金属酸化物の粒子を含む親水性樹脂の溶液 を作り、該溶液を用いて光学部品に防癌性被覆を絶す工 程を有することを特徴とする。

## [0016]

- 【作用】 親水性樹脂によって被覆することで光学部品の 表面の結踏を防ぐための防暴性按覆を形成する。また、 親水性樹脂膜に金属酸化物の粒子を分散させて膜の硬度 を向上させ、強度と耐摩耗性を高める。
- 【0017】親水性樹脂膜に分散させる金属酸化物の粒 テの材質等を選ぶことによって膜の風折率を任意に調節 できるため、反射防止効果の高い膜構成の防暴性被覆を 実現できる。

#### [0018]

- 【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。
- 【0019】図1は第1の実施の形態による防暑性被覆 を示すもので、これは、レンズ、アリズム、ミラー、フ ィルター等の光学部品10の基材11の表面に、防暑性 被覆として金属酸化物粒子を含有する親水性樹脂膜12 を成膜したものである。

- 【0020】ここで、親木性樹脂に金属酸化物粒子を含 有させる目的は、膜の硬度を向上させることおよび屈折 率を変えるためである。
- 【0021】金属酸化物としては $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、ZrO、 $Al_2O_3$ 、 $SnO_2$  等が用いられる。また、金属酸化物粒子の粒径は、 $0.01\sim0.1\mu m$ の範囲が好適である。
- 【0022】この金属酸化物粒子は、母村である観水性 樹脂で各粒子表面に被覆処理を施した後に親水性樹脂に 混合されていることが野ましく、含有量としては親水性 樹脂100重量部に対し金属酸化物粒子10~100重 量部が野ましい。
- [0023]金原原化物の含有量が現火性樹脂100重 量部に対し10重重部以下のときには外壁の硬度が得られないだけでは次、服労率も現火性樹脂の限貯率と ほど変わらず、防暴性被膜の服貯率と調整することがで さない。また、無外性樹脂10回重量能に対し100重 量部以上含有させた場合には、成限性が悪化するだけで なく金原酸化物配子の凝泉が起こり、逆に膜地度を低下 させるため好ましない。
- 【0024】親水性樹脂としてはポリアクリル酸、ポリ メタクリル酸等のポリアクリル酸類が好適に用いられ
- 【○○25】ここで、金属酸化物を含有した親水性樹脂 觀社一層でもその觀強度および耐峻耗性が向上するため 良好な防癌性被膜となり得るが、光の反射を防止したい 場合には複数層の脱槽成にするのが望ましい。
- [0026] 図2は第2の実験の形態を示すもので、これは、レンズ、アリズム、ミラー、アイルシー等の光学 部品20の基材21の表面に、銀水柱組脂のみの下地壁 22を成膜した後、その表面に金属酸化物粒子Aを含有 した観水柱組脂膜23を成膜し、さらにその上丘金属酸 化物粒子Bを含有した観水柱制脂膜24を成膜した三層 構成の防墨性核酸を用いるものである。
- 【0027】この時、金属版化物A、Bの屈折率a、b はa)bなる関係にあることが望ましい。また、成即厚 小は親水性樹態のみの下地度22の原原が人/24)充 分に厚く、金融酸化物粒子Aを含する下層側の親水性 樹脂膜23の膜厚り、は略入/2、金融酸化物粒子Bを 含する上層側の親水性樹脂膜24の彫厚D。は略入/ とすることが好ましい。
- 【0028】ここで、入は防曇性被膜を施す光学部品が 対象とする光の波長(設計波長)である。
- 【0029】このように、防暴性被覆を反射防止効果の 高い複数層の親水性樹脂膜によって構成することで、防 異性被覆による光の反射を抑えることができる。
- 【0030】図3は第3の実施の形態を示すもので、これは、レンズ、プリズム、ミラー、フィルター等の光学 部品30の基材31の表面に、金鳳酸化物粒子Aを含有する裁水性樹脂頗32を成膜し、さらにその上に金属酸

化物粒子Bを含有する親水性樹脂膜33を成膜したものである。すなわち、第2の実施の形態の防墨性被覆における下地膜を省略した二層構成の防墨性被覆である。

【0031】この場合も、金属酸化物粒子Aを含む下層 側の親水性樹脂製32の膜厚り、を略入/2、金属酸化 物粒子Bを含む上層側の親水性樹脂酸33の駅厚D。を 略入/4とし、屈折率の関係はa>bであるのが望まし い。

【0032】金属酸化物粒子を含有する親水性樹脂や、 下地膜となる親水性樹脂を基材上に成膜する方法として はディップ法や電着法が好適である。

【0033】ディップ法で成膜する場合は、子め親水性 樹脂で核覆された金属酸化物粒子と親水性樹脂の懸満液 もしくは親水性樹脂のみの懸濁液を作成し、その中に基 材を浸着した後、上方へ引き上げる。

【0034】この際、金属酸化物粒子を含有する親水性 樹脂もしくは親水性樹脂のみの成膜後の厚みは、引き上 げる際の速度または懸濁液の濃度を調整することにより 適宜数字することができる。

【0035】電着法を用いて成膜する場合には、基材と しては溥電性があることが必要であるため、ガラス、ブ ラスチック等の絶縁体に成膜を触す際には、その表面に In<sub>2</sub> O。等を成膜して溥電化したのち電着することが 望ましい。

【0036】電界条件としては、予め観水柱樹脂で被覆された金属酸化物粒子と観水性樹脂の水系感素液もしく は親水性樹脂のみの水系懸素液を作成し、その中に基材を陽極として使潰する。このとき、液温は18~25℃の範囲で、pHは8~9に調整されていることが望ましい。

【0037】また、印加電圧は50~200V、電流密度は0、5~5A/dm²、処理時間は1~10分が望ましい。

【0038】次いで、水洗、水切り後100~140℃ のオーブンにて20~180分乾燥することで成膜が完 了する。

【0039】この際の膜厚は印加電圧、電流密度、処理 時間を適宜設定することで調整できる。

【0040】レンズ、フィルター、ミラーおよびプリズム等の光学部品の基材の材質としては、ガラス、プラスチック、金属が用いられる。

【0041】以下に実施例を説明する。

【0042】(実施例1)基材としてガラス(BK7) よりなるフィルター(平行平板)を用い、金属酸化物粒 子としては平均粒径0.05μmのSiO<sub>2</sub>を使用し \*\*

【0043】また、親水性樹脂としてはポリアクリル酸を用い、前記SiO2はポリアクリル酸で被覆した後使用した。

【0044】成膜の手順としてはまず、水系の溶媒にポ

リアクリル酸を溶解した後、ボリアクリル酸で被覆されたSiO。をボリアクリル酸100重量部に対し、50重量部分散させた。

【0045】この溶液を充分に分散させた後、基材であるフィルターを溶液内に浸漬させディップ法で成膜し、さらに120℃で30分間キュアを行なった。

【0046】成膜されたSiO。を含有した親水性樹脂 脚の厚みは略2μmであった。

【0047】このフィルターの防暴性の評価として、親 水性機能が成膜されたフィルターを0での恒温恒湿槽に 30分間保持した後、25で、RH75%の恒温恒湿槽 に入れたが暴りは生じなかった。

【0048】また、耐摩耗性を評価するため市販のティッシュペーパーで表面を拭いたがキズ等は生じず良好な 外観であった。

【0049】(実統例2) 実統例1と同様に、基材としてガラス(BK7)よりなるフィルター(平行平板)を 用いたが、実統例1とは異なり表面にITつを成験した ものを用い、金属酸化物粒子としては平均値径0.05 μmのSiO<sub>2</sub>をポリアクリル酸で被覆した後使用し

【0050】また、親水性樹脂も実施例1と同様にポリアクリル酸を用いた。

【0051】成膜の手順としてはまず、水系の溶線にポ リアクリル酸を溶解した後、ポリアクリル酸で被覆され たSiO<sub>2</sub>をポリアクリル酸100重量部に対し、50 重量部分散させた。

【0052】この溶液を充分に分散させた後、表面が導電化処理されたフィルターを陽極とし、印加電圧90 、電流密度4A/d m<sup>2</sup>、処理時間150秒で親水性 樹脂を電差し、さらに120℃で30分間キュアを行な

【0053】このフィルターの防器性の評価として実施 例1と同様に、親米性樹脂が成膜されたフィルターを0 での恒温恒湿槽に30分間保持した後、25℃、RH7 5%の恒温恒湿槽に入れたが曇りは生じなかった。

った。

【0054】また、耐摩耗性を評価するため市販のティッシュペーパーで表面を拭いたが実施例1と同様にキズ等は生じず良好な外観であった。

【0055】(実施例3~6)実施例1、2で使用した 金属酸化物である5102の代わりにTiO2、Zr O、A1203、SnO2をそれぞれ親水性樹脂に対し 同じ比率で含有させ、実施例1と同様な操作で親水性樹 脂を成膜したところ実施例1と同様の防量性、解体生材

が得られた。 【0056】(実施例7) 基材としてガラス(BK7) よりなるフィルター (平行平板)を用い、金属酸化物粒 テとしては平均粒径0.05 $\mu$ mの $SiO_2$ 、 $TiO_2$ をそれぞれボリアクリル酸で物理したものを用いた。

【0057】成膜はまず、基材上の一層目としてはボリ

アクリル酸のみを実施例1の金属酸化物粒子を含まない 状態の溶液中にフィルターを浸漬し、ディップ法により 成骸した後、120でで30分間キュアを行なった。

【0058】なお、成膜された親水性樹脂のみの下地膜の厚みは略2μmであった。

【0059】このように親水性樹脂のみがコートされたフィルターの表面に $TiO_2$ を含有するポリアクリル酸を以下の手順で成際した。

【0060】ボリアクリル酸で被覆されたTiO2をボリアクリル酸100重量部に対し50重量部分散させたボリアクリル酸100重量が高速中にフィルターを浸漬し、ディップ法により成膜し120℃で30分間キュアを行なった。

【0.061】このときの $TiO_2$  を含有する下層側の親 水性樹脂膜の厚みは略 $0.25\mu m$ であった。

【0062】さらに、上記フィルター外表面上にSiО ②を含有するボリアクリル酸を以下の手順で成膜した。 【0063】ボリアクリル酸が横巻されたSi〇。をボ リアクリル酸100重量部に対し50重量部分散させた ボリアクリル酸の水系溶液中にフィルターを浸漬し、デ ィップ法により成膜し120でで30分間キュアを行な った。

【0064】このときのSiO₂を含有する上層側の親 水性樹脂膜の厚みは略0.13μmであった。

【0065】上記のようにして得られたフィルターの防 量性の評価としては、0℃の恒温恒湿槽に30分間保持 した後、25℃、RH75%の恒温恒湿槽に入れたが曇 りは年じなかった。

【0066】また、耐摩耗性を評価するため市販のティッシュペーパーで表面を拭いたがキズ等は生じず良好な 外観であった。

【0067】さらには、可視光域での光線透過率は98 %以上となり、表面の反射光が少ない光学部品が得られた。

【0068】 (実施例8) 実施例7のうちフィルター基

材上の一層目の親水性樹脂のみの層を廃止しフィルター 基材上に金属酸化物を含有する親水性樹脂膜二層からな る防墨性被覆を施した。

【0069】それぞれの成膜条件は実施例7と同様に行 なった。

【0070】得られたフィルターの防暴性の評価として は、0での恒温恒温槽に30分間保持した後、25℃、 RH75%の恒温恒温槽に入れたところ多少の暴りは生 とたが実用上問題がなかった。

【0071】また、耐摩耗性を評価するため市販のティッシュペーパーで表面を拭いたがキズ等は生じず良好な 外観であった。

【0072】可視光域での光線透過率は、やはり、98 %以上となり、表面の反射光が少ない光学部品が得られた。

【0073】(比較例1)図4に示すように、ガラス (BK7)のフィルター基材41上に、ボリアクリル較 のみの溶液中に浸漬するディップ法により親水性樹脂膜 42を成膜した後、120℃で30分間キュアを行なっ た。

【0074】なお、成膜された親水性樹脂のみの膜の厚みは略24mであった。

【00751 得られたフィルター40の防暑性の評価と しては、0℃の恒温恒速槽に30分間保持した後、25 で、RH75%の恒温恒速槽へ入れたところ曇りが生じ 乗用上同盟となった。

【0076】また、耐摩耗性を評価するため市販のティッシュペーパーで表面を拭いたところキズが生じた。 【0077】さらには、可視光域での光線透過率は、平均略89%となり表面の光の反射が大きな光学部品となった。

【0078】実施例1~8と比較例1の評価テストの結果を表1にまとめた。 【0079】

【表1】

	一層目	二層目	三原目	防量性	耐寒耗性	透過率
実施例 1	PA+SiO <sub>2</sub>	なし	なし	0	0	評価せず
実施例?	PA+SiG <sub>2</sub>	なし	なし	0	0	評価せず
実施例3	PA+TiG:	なし	なし	0	0	評価せず
実施例 4	PA+Zr0	なし	なし	0	0	評価せず
実施例5	PA+A1202	なし	なし	0	0	評価せず
実施例6	PA+Sn0a	なし	なし	0	0	評価せず
実施例7	PA	PA+TiO.	PA+SiO <sub>2</sub>	0	0	0
実施例8	PA+Tiûa	PA+SiO <sub>2</sub>	なし	0	0	0
比較例1	PA	なし	なし	×	×	×

PAはポリアクリル酸

## [0080]

【発明の効果】本発明は上述のとおり構成されているので、以下に記載するような効果を奏する。

【0081】レンズ、フィルター、ミラー、プリズム等の光学部品の表面の結踏を防ぐために、防暴効果が高

く、持続性があり、膜強度や耐摩耗性も充分で、しかも 光の反射を抑えた高品質な防曇性被覆を形成できる。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態による防曇性被覆の膜構成を 示す図である。

【図2】第2の実施の形態による防曇性被覆の膜構成を

# 示す図である。

【図3】第3の実施の形態による防暴性被覆の膜構成を 示す図である。

【図4】比較例の膜構成を示す図である。 【符号の説明】

10、20、30 光学部品

11、21、31 基材

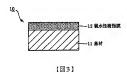
12、23、24、32、33 金属酸化物粒子を含

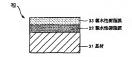
有する親水性樹脂膜

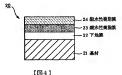
22 下地膜

【図1】

【図2】









#### フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 C O 9 K 3/18 G O 2 B 1/11 識別記号

FI

G02B 1/10

Z

(参考)

Fターム(参考) 3K009 AA04 AA05 AA06 BB02 CC03

CC24 IDD22 DD12 EBG2
4F100 AA17B AA17C AA17H AA19A
AA19C AA19B AA20C AA29B AA20C AA29B AA20B AA2

4G059 AA11 AC21 EA01 EA02 EA04 EA05 EB05 FA15 FB06 GA01 GA02 GA04 GA16

4H020 AA04 AB02

4J038 CG031 HA216 HA446 KA20 NA06 NA11 NA19 PB08 PC03